

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09D 163/00, 133/14, 183/06	A1	(11) 国際公開番号 WO99/54417 (43) 国際公開日 1999年10月28日(28.10.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02076 (22) 国際出願日 1999年4月19日(19.04.99) (30) 優先権データ 特願平10/109178 1998年4月20日(20.04.98) JP 特願平11/6889 1999年1月13日(13.01.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)[JP/JP] 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 影石一二(KAGEISHI, Ichiji)[JP/JP] 〒299-0124 千葉県市原市有秋台東3-1 東レ社宅445 Chiba, (JP) 小山内良隆(OSANAI, Yoshitaka)[JP/JP] 〒299-0124 千葉県市原市有秋台西1-3-1 東レ東雲寮405 Chiba, (JP) 安藤有美(ANDO, Yumi)[JP/JP] 〒264-0033 千葉県千葉市若葉区都賀の台2-14-6 Chiba, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: RESIN COMPOSITIONS FOR COATINGS (54) 発明の名称 塗料用樹脂組成物 (57) Abstract Resin compositions for coatings containing: (A) an acrylic resin having hydroxy and alicyclic epoxy groups in the side chains; (B) an alicyclic epoxy resin having an epoxy equivalent of from 100 to 1,000; (C) an organoalkoxysilane compound having a glycidyl group and a hydrolyzable alkoxysilane group in a molecule; and (D) an aluminum chelate compound. These compositions are usable as resin compositions for coatings having a high storage stability and good hardening properties at low temperatures (80 °C or below) and imparting excellent weathering characteristics to the coatings, in particular, one-can type resin compositions for coatings and resin compositions for one-can type coatings. In addition, these compositions have well-balanced properties (adhesion, appearance, weatherability, chemical resistance, solvent resistance, etc.) needed as resin compositions for coatings.		

(57)要約

本発明は側鎖に水酸基と脂環式エポキシ基を有するアクリル樹脂（A）、エポキシ当量が100～1000の脂環式エポキシ樹脂（B）、一分子中にグリシジル基と加水分解性アルコキシシラン基を有するオルガノアルコキシシラン化合物（C）、およびアルミニウムキレート化合物（D）を含有する塗料用樹脂組成物であり、貯蔵安定性が良好な低温（80℃以下）での硬化性および塗料の耐候性に優れる塗料用樹脂組成物、とりわけ一液タイプの塗料用樹脂組成物および該塗料用樹脂組成物として使用できる。

また、塗料用樹脂組成物として要求される諸性能（密着性、外観、耐候性、耐薬品性、耐溶剤性等）にもバランスがとれて優れたものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LA	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KR	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

塗料用樹脂組成物

技術分野

本発明は低温（８０℃以下）での硬化性に優れた塗料用樹脂組成物に関する。

背景技術

従来から、低温（８０℃以下）での硬化性に優れる一液タイプの塗料用樹脂は望まれており、以下のような技術が提案されてはいるが貯蔵安定性、硬化性、数多くの塗料に要求される性能をバランスよく具備しているものはなかった。

すなわち、従来から実施されている分子側鎖に水酸基を有するアクリルポリオールとメラミン樹脂またはブロックイソシアネートの硬化系、あるいは潜在性触媒（硬化剤）を用いたエポキシ樹脂では、１２０℃で硬化するのが実力であり、それ以下の硬化温度では十分な架橋密度が得られず塗膜性能等が期待できない。それ以下の温度での硬化には多液化が必要であり、作業性に多くの問題を残していた。また、ポリイソシアネートを使用すれば硬化性は良好であるが、イソシアネートの毒性の問題を無視できない。

比較的最近の技術として、側鎖にアルコキシシラン基、エポキシ基を有するアクリル樹脂にアルミニウムキレート化合物等の金属キレート化合物を添加したものが開示されているが（特公昭５５－４１７１２号公報、特公昭６０－５０２２３号公報、特公昭６０－５０２２５号公報、特公昭６１－２３８１６号公報、特公昭６１－２３８１７号公報、特開昭６４－７５５０２号公報、特開平４－１３９２８１号公報、特開平１－２５９０７１号公報、特開平１－２８７１７７号公報）、この系はアクリル樹脂が側鎖にアルコキシシラン基（または加水分解されたシラノール基）を有することで無理が生じ、貯蔵安定性が悪く、また、本系は一般市場（建築塗装等の現場塗装に多く見られる）では８０℃以下の低温硬化に際しては２液タイプとして適用されており、一液化した場合には８０℃以下の低

温での硬化性が不足している。

さらに、アクリル樹脂の側鎖にアルコキシシラン基を有するために、顔料とのシーディング（凝集等）を起こしやすく、また、塗装した際塗膜表面だけが優先的に乾燥硬化したり（したがって、塗膜内部には溶剤がいつまでも残存し、期待される塗膜性能が得られない）、温度が高いときや、低温乾燥時に塗装した場合には、塗膜表面にチヂミが発生するという問題があった。

さらに、特開昭62-119276号公報には、側鎖にエポキシ基、水酸基を有するアクリル樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂、アミノ基またはグリシジル基を有するシラン化合物、および、アルミニウムキレート化合物とからなるプライマー組成物が、特開平2-73825号公報には、①水酸基含有アクリル樹脂、脂環式エポキシ樹脂、シラン化合物、および、アルミニウムキレート化合物等の金属キレート化合物、および、②（脂環式）エポキシ基と水酸基を有するアクリル樹脂、シラン化合物、およびアルミニウムキレート化合物等の金属キレート化合物、を含有する樹脂組成物およびその硬化方法が開示されている。しかしながら、アクリル樹脂、エポキシ樹脂の両者に脂環式エポキシ基を有し、かつグリシジル基を有するシラン化合物を併用することに関する記載は全くない。また、特開平10-87942号公報には、側鎖に水酸基とエポキシ基を有するアクリル樹脂、種々シラン化合物、アルミニウムキレート化合物等の硬化触媒、および、有機溶剤からなる一液型組成物が開示されている。しかし、これらの方法では、80℃以下の低温での硬化性が不十分であり、さらにチヂミの発生が極めて起こりやすく、防錆性、付着性その他の塗料性能と塗装外観をバランスよく高いレベルで達成すること、に関しまだ不十分であった。

発明の開示

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、貯蔵安定性が良好な低温（80℃以下）での硬化性および塗料の耐候性に優れる塗料用樹脂組成物、とりわけ一液タイプの塗料用樹脂組成物および該塗料用樹脂組成物を使用し得る塗料を提供することにある。また、塗料用樹脂組成物として要求される諸性能（密着性、外観、耐候性、耐薬品性、耐溶剤性等）にもバランスがとれて優れた

塗料用樹脂組成物を提供するものである。

すなわち、本発明は、側鎖に水酸基と脂環式エポキシ基を有するアクリル樹脂（A）、エポキシ当量が100～1000の脂環式エポキシ樹脂（B）、一分子中にグリシジル基と加水分解性アルコキシシラン基を有するオルガノアルコキシシラン化合物（C）、およびアルミニウムキレート化合物（D）を含有する塗料用樹脂組成物である。

図面の簡単な説明

第1図は実施例6の結果を示す。第2図は実施例7の結果を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明における側鎖に水酸基と脂環式エポキシ基を有するアクリル樹脂（A）は、アクリル樹脂を製造する際、水酸基含有不飽和単量体、脂環式エポキシ基含有不飽和単量体を共重合することにより製造できる。

水酸基含有不飽和単量体としては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、1,4-ジメチロールシクロヘキサンのモノアクリレート、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、1,4-ジメチロールシクロヘキサンのモノメタクリレート、アクリル酸またはメタクリル酸の炭素原子数が2～8個のヒドロキシアルキルエステルとε-カプロラクトンまたはγ-バレロラクトン等のラクトン類との付加物、ポリアルキレングリコールのモノアクリレートまたはメタクリレート（ただし、アルキレン基の炭素原子数は1～4個）、等を例示できる。これらの単量体は単独でも、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。

これらの単量体の中では、ホモポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が0℃以下のものが好ましい。 T_g が0℃以下の場合には、塗料の硬化性が向上する傾向にあり、水酸基含有不飽和単量体の配合量を減らすことが可能となって、未反応で残存する水酸基量の低減をはかれ耐水性、耐アルコール性などの耐薬品性が向上する傾向にある。

T_gが0℃以下の水酸基含有不飽和単量体としては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル（ホモポリマーのT_g=-15℃）、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル（T_g=-45℃）、アクリル酸4-ヒドロキシブチル（T_g=-80℃）、アクリル酸またはメタクリル酸の炭素原子数が2～8個のヒドロキシアルキルエステルとε-カプロラクトンまたはγ-バレロラクトン等のラクトン類との付加物（T_g=-5～-60℃）等が例示できる。該単量体は単独であっても、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。T_gが-30℃以下の場合には（例えばアクリル酸4-ヒドロキシブチル（T_g=-80℃）を共重合したとき）、塗膜外観（光沢、鮮映性等）が向上する傾向にあり、推奨される。

これらの単量体はアクリル樹脂の水酸基価が好ましくは0.5～80mg KOH、より好ましくは5～50mg KOHとなるように共重合される。水酸基価が0.5mg KOH未満では、低温での硬化性がやや遅くなる傾向にあり、耐薬品性、耐候性が悪化することがある。水酸基価が80mg KOHを超える場合には、低温乾燥時に塗膜厚を100μm程度の厚膜化した際、塗膜にチヂミが多く発生しやすく美しい塗装物品が得られないことがある。

脂環式エポキシ基含有不飽和単量体としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等のシクロアルキル基に直接結合したオキシラン基を有する不飽和単量体が例示できる。該脂環式エポキシ基含有不飽和単量体は単独であっても、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。

脂環式エポキシ基含有不飽和単量体はアクリル樹脂（A）中に1～30重量%共重合されるのが好ましく、より好ましくは2～20重量%共重合される。1重量%未満では十分な低温硬化性が得られない場合があり、密着性、耐水性、耐薬品性などが悪化することがある。30重量%を超えて共重合する場合には、50℃以上の高温での貯蔵安定性が悪化する傾向にあり、また塗膜にチヂミが発生しやすくなる傾向にある。

本発明では水酸基含有不飽和単量体、脂環式エポキシ基含有不飽和単量体以外に共重合可能なその他の不飽和単量体が使用できる。

その他の不飽和単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸iso-ブチル、アクリ

ル酸プロピル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸i s o-ブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリル酸の炭素原子数1~18のアルキルエステル等を例示できる。さらに、スチレン、酢酸ビニル等の共重合可能な不飽和単量体等が例示できる。該不飽和単量体は単独であっても、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。

また本発明で用いるアクリル樹脂(A)として、重合性不飽和二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(G)をアクリル樹脂(A)中の0.05~10重量%を共重合したものをを用いたものも好ましい一例である。

重合性不飽和二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(G)は、不飽和二重結合を有するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-アクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を(メタ)アクリロイル化したものなどが挙げられる。これら重合性ベンゾトリアゾール系紫外線吸収性化合物を用いることで、塗料の硬化性、貯蔵安定性が優れ、長期にわたって良好な耐候性が持続される。また、下塗り塗料や基材の保護(基材の光による褪色や劣化の防止)を兼ねることがあり、好ましく使用される。

これらの重合性不飽和二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は単独であっても、2種類以上の混合物であっても良い。これらの紫外線吸収剤はアクリル樹脂(A)を製造する際に同時に共重合し、アクリル樹脂(A)の成分としてアクリル樹脂中に組み込むのが望ましい。このとき、長期にわたる良好な耐候性が確保され、良好な塗料の硬化性と塗膜の耐候性にバランスがとれて優れたものとなる。

また、貯蔵安定性、塗料の良好な硬化の観点から、塩基定数(PKb)が8以上の光安定性化合物(HALS)をアクリル樹脂(A)100重量部に対して、0.05~10重量部配合することにより耐候性がより向上する。光安定性化合物(以下HALSと略す)の一例としては、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル

－４－ピペリジルメタクリレート等の共重合性ピペリジン含有光安定性化合物が例示される。該単量体は単独であっても、２種類以上の混合物であってもよい。

該光安定性化合物は、組成物の貯蔵安定性、硬化性を阻害することなく、塗膜の耐候性を飛躍的に向上する作用がある。HALSは特に、二酸化チタン、カーボンブラック、アルミニウム顔料等の顔料が配合されたエナメル塗料のときに効力を発揮し、きわめて良好な耐候性が得られる。すなわち、光沢の保持性や、塗膜色調の変化に対し優れた性能が得られる。

PKbが８以上のHALSの具体的な例示としては、１－{２－(３－(３, ５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル}－４－{３－(３, ５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}－２, ２, ６, ６－テトラメチルピペリジン、８－アセチル－３－オドデシル－７, ７, ９, ９－テトラメチル－１, ３, ８－トリアザスピロ{４, ５}デカン－２, ４－ジオン等が挙げられる。該化合物は単独であっても、もしくは２種類以上の混合物であってもよい。

該化合物は、アクリル樹脂(A) １００重量部に対し、０. ０５～１０重量部、好ましくは０. ５～５重量部配合される。配合量が０. ０５重量部未満では、耐候性向上機能がかんばしくない。１０重量部を超えて配合される場合には、塗料の硬化性、貯蔵安定性がやや悪化することがある。

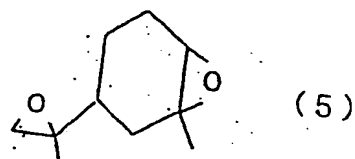
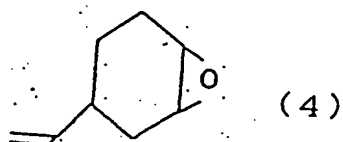
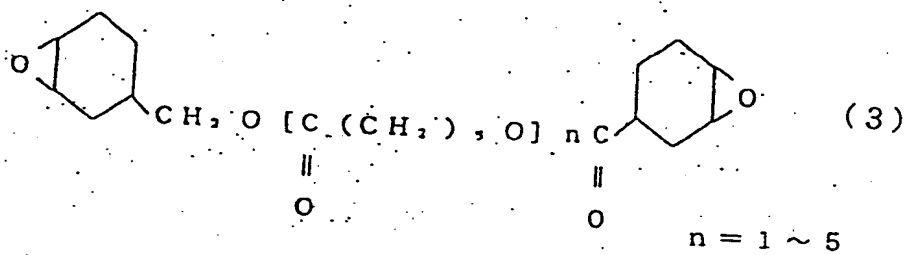
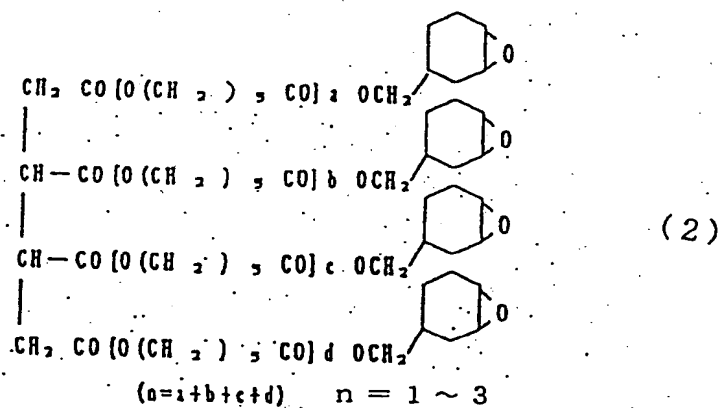
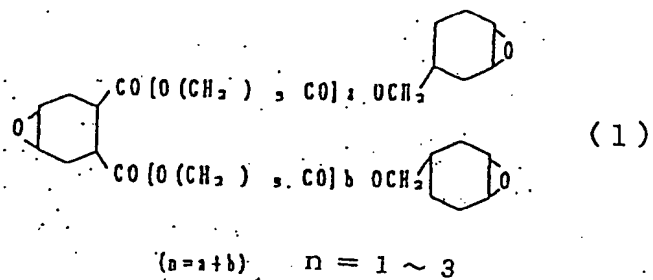
また、さらに必要であれば、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン等で例示される加水分解性アルコキシシラン基を有する不飽和単量体、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等で例示される加水分解性アルコキシシラン基を有する連鎖移動剤(重合度調節剤)を共重合または配合することも可能である。該単量体または連鎖移動剤は単独であっても、もしくは２種類以上

の混合物であってもよい。

アクリル樹脂 (A) は通常のラジカル共重合により、溶剤溶液、水分散体等として製造される。本発明の場合には、トルエン、キシレン、酢酸ブチル、酢酸エチル、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン等の有機溶剤を用い、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α , α' -アゾビスバレロニトリル等の有機アゾ系重合開始剤、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物を重合開始剤として使用し、重合温度 40 ~ 150 °C で、水酸基含有不飽和単量体、脂環式エポキシ基含有不飽和単量体、および、その他の共重合可能な不飽和単量体を溶液重合することにより製造されるのが好ましい。

アクリル樹脂 (A) の GPC を用いポリスチレン換算として測定される数平均分子量 (M_n) は、好ましくは 2000 ~ 80000、より好ましくは 2500 ~ 50000 である。分子量の調節は、よく知られているように *n*-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤をアクリル樹脂の製造時に併用することにより実施できる。数平均分子量が 2000 未満では、低温硬化性がやや悪くなる傾向にあり、塗膜がチヂミを発生しやすくなる。数平均分子量が 80000 を超える場合には、塗膜光沢が低下しやすく、良好な仕上がり外観が得られないことがある。ただし、ベースコート用として用いる場合には、この限りではない。

エポキシ当量が 100 ~ 1000 の脂環式エポキシ樹脂 (B) としては、13197 の化学商品、化学工業日報社 (1997 年) P 923 ~ 931 に例示され、中でも 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、および下記式 1 ~ 5 を



有するもの等、分子中に脂環式エポキシ基を有するものが例示される。該化合物は単独であっても、2種類以上の混合物であってもよい。

脂環式エポキシ樹脂(B)のエポキシ当量が100未満の場合には、低温での硬化性は良好となるものの、塗膜が硬く脆くなり、低温衝撃性、屈曲性が悪化することがある。エポキシ当量が1000を超える場合には、硬化性にやや遅れが見られ、塗膜初期硬度の立ち上がりが遅れ、初期の耐傷つき性、耐ガソリン性などがやや不足する場合がある。

脂環式エポキシ樹脂(B)はアクリル樹脂(A)に対し、

重量比で $A/B = 60/40 \sim 99/1$ 、好ましくは $70/30 \sim 98/2$ 、さらに好ましくは $85/15 \sim 98/2$ の範囲で使用される。脂環式エポキシ樹脂(B)の配合量が1未満の場合には、低温での硬化性が悪化する場合があり、耐水性、耐候性などが若干悪くなる傾向にある。配合量が40を超える場合には、塗膜がチヂミを起こしやすくなり、光沢がやや低くなることがある。

一分子中にグリシジル基と加水分解性アルコキシシラン基を有するオルガノアルコキシシラン化合物(C)としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメトキシシランなどが例示される。これらの化合物は単独であっても、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。またこれらの化合物の加水分解物、部分縮合物であってもよい。

該化合物は単独で、あるいはアクリル樹脂(A)側鎖の脂環式エポキシ基、水酸基、および脂環式エポキシ樹脂(B)との間で反応し、塗膜に架橋構造を付与することができる。良好な低温硬化性を得るためには、シラン化合物として、グリシジル基と加水分解性アルコキシシラン基(またはシラノール基)を併有することが必須であり、どちらの官能基が欠けても低温硬化性は得難くなる傾向にある。例えば、該化合物の代わりにグリシジル基を有さないフェニルトリメトキシシランのような加水分解性アルコキシシラン化合物を使用した場合には、80℃以下の低温では十分な硬化反応が起こらず、耐水性、耐薬品性、耐ガソリン性、耐候性等の塗膜性能が悪化する傾向にある。

オルガノアルコキシシラン化合物(C)は、アクリル樹脂(A)、脂環式エポ

キシ樹脂（B）の総量に対して 重量比で $(A+B)/C = 50/50 \sim 95/5$ 、好ましくは、 $55/45 \sim 90/10$ の範囲で使用される。使用量が5未満の場合には、低温硬化性がやや悪くなる。使用量が50を超える場合には、塗膜の不具合部分を補修するために再塗装したとき、塗料のリコート密着性が悪くなる傾向にある。

本願の組成物は、側鎖に水酸基と脂環式エポキシ基を有するアクリル樹脂、脂環式エポキシ樹脂、一分子中にグリシジル基と加水分解性アルコキシシラン基を有するオルガノアルコキシシラン化合物を全て有する。さらに説明すれば、配合される全ての皮膜形成成分がエポキシ基（グリシジル基）を有するものが好ましい。これにより優れた低温硬化性（80℃以下の硬化温度でも十分に硬化し、種々塗膜性能が優れたものとなること）と、貯蔵安定性（（密閉系での）長期保存での塗料の安定性、（開放系での）十分に長いポットライフを示す）、タッチアップ性（塗装された塗膜にゴミなどが付着し不具合が生じた際、塗膜をサンディングし、あるいはそのまま再塗装すること、リコート密着性）を有する。さらに、アクリル樹脂とエポキシ樹脂が脂環式エポキシ基を有するために、近年塗料、塗装業界できわめて重要な懸念事項とされている耐酸性雨性や、アルミニウム、鉄等の防食性にきわめて優れた性能を発揮する。また、グリシジル基を有するシラン化合物が配合されているため、脂環式エポキシ基が配されたアクリル樹脂、エポキシ樹脂と相まって、有機、無機を問わず種々の基材に優れた付着性（密着性）を示し、前記諸性能を一段と際立たせる。

換言すれば、本発明の組成物はこれまでの塗料の概念を大きく覆し、一つの塗料で数多くのアプリケーションを可能にし、安定性が高いこと、低温硬化が可能であることから、省資源、省エネルギーにも大きく寄与するものである。

すなわち、これらの優れた諸性能は、皮膜形成成分として側鎖に水酸基と脂環式エポキシ基を有するアクリル樹脂と、脂環式エポキシ樹脂、一分子中にグリシジル基と加水分解性アルコキシシラン基を有するオルガノアルコキシシラン化合物が有機的に配合されたため発揮されるものである。

アルミニウムキレート化合物（D）としては、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセテート）、アルミニウムビスエチルアセトア

セテートモノアセチルアセトネート等が例示できる。アルミニウムキレート化合物は、アクリル樹脂、脂環式エポキシ樹脂、オルガノアルコキシシラン化合物が相互に反応し、架橋塗膜を形成するための触媒、架橋剤として作用する。該化合物は単独であっても、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。

アルミニウムキレート化合物(D)は、アクリル樹脂(A)、脂環式エポキシ樹脂(B)、オルガノアルコキシシラン化合物(C)に対して、重量比で $(A+B+C)/D=100/0.5\sim 100/5$ 、好ましくは $100/1\sim 100/4$ の範囲で使用される。使用量が0.5未満では、低温での硬化性が悪くなる場合があり、十分な塗膜性能を得るために時間を要することがある。5重量%を超えて使用する場合には、貯蔵安定性、耐候性が悪化する場合がある。

貯蔵中に、不用意に機能を発揮しないよう対応するキレート化剤を安定剤として添加することはよく知られており、本発明でも好適に実施される。すなわち、貯蔵安定性を向上するために、アセチルアセトン、ダイアセトンアルコール、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等を添加するのが好ましい。

本願の組成物は、アクリル樹脂(A)と、エポキシ当量が100~1000の脂環式エポキシ樹脂(B)、オルガノアルコキシシラン化合物(C)、およびアルミニウムキレート化合物(D)が均一に混合されれば、製造方法は特に限定されるものではないが、一例を挙げて説明する。

攪拌装置の付いた容器にアクリル樹脂(A)と特定の構造式を有する脂環式エポキシ樹脂(B)を仕込み攪拌する。次いで、アルミニウムキレート化合物(D)を少量ずつ仕込み、溶解する。最後に、オルガノアルコキシシラン化合物(C)を添加し、均一になるまで攪拌を続ければ製造できる。この製造工程中に必要であれば加熱することにもかまわないが、常温でも十分に製造は可能であり、製造の安定性(製造中に硬化反応が進行しゲル物が生成しないために)の観点からは、20~50℃で製造するのが好ましい。

より塗料の製造を安定に行うためには、アクリル樹脂(A)、脂環式エポキシ樹脂(B)を仕込み均一に攪拌、混合した後、オルガノアルコキシシラン化合物(C)を仕込んで均一になるまで混合する。この組成物で塗料化(塗料の製造)を行った後、最後にアルミニウムキレート化合物(D)を添加すればよい。この際、アルミニウムキレート化合物(D)はトルエン、キシレン等の有機溶剤、お

よび、アセチルアセトン等のキレート安定剤で溶解しておくにより簡便で、製造は安定する。

また別の方法は、特にエナメル塗料（顔料が配合、分散された着色塗料）の製造においては、アクリル樹脂（A）と脂環式エポキシ樹脂（B）との混合液を製造した後、この組成物で顔料分散を行う。こうして製造されたエナメル塗料（ミルベース（顔料ペースト））を、あらかじめ製造されたアクリル樹脂（A）、脂環式エポキシ樹脂（B）、オルガノアルコキシシラン化合物（C）からなる組成物、または、オルガノアルコキシシラン化合物（C）だけでレッドダウン（適正な塗料粘度、顔料配合量になるよう希釈すること）し、最後にアルミニウムキレート化合物（または前記希釈液）を添加し、均一になるまで混合して製造する。

本発明の組成物は、組成物のままで、あるいは、塗料を作製し、すなわち、必要に応じ二酸化チタン、カーボンブラック、アルミペースト等の顔料や、良く知られている塗料添加剤（レベリング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、本願発明の不飽和二重結合を持つ重合性ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤以外の通常の添加型紫外線吸収剤、および塩基定数（ PK_b ）が8以下の光安定剤（HALS）、消泡剤等）、希釈用の溶剤を配合した後、ベースコート（下塗り塗料）としてもトップコート（上塗り塗料）用としても使用できる。さらに、他の塗料、例えばアクリルウレタン樹脂塗料、ウレタン樹脂塗料、アルキッド樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、フッ素樹脂塗料、シリコン樹脂塗料、アクリルシリコン樹脂塗料等（参考文献：13197の化学商品、化学工業日報社（1997年発行））との併用も可能である。すなわち、一例を挙げれば、本願の組成物を使用し作製された塗料をベースコートとして塗装した後、アクリルウレタン樹脂塗料をトップコートとして使用することも可能である。

本発明の塗料用組成物が塗装できる基材には、ABS（アクリロニトリルースチレン-ブタジエン樹脂）、ポリスチレン、ポリカーボネート、ナイロン等のプラスチック、鉄、アルミニウム、トタン、ブリキ等の金属、および、これらが化成処理されたものおよびカチオンまたはアニオン電着塗装を施されたもの、モルタル、セメント、石綿セメント、石綿セメントバーライト、煉瓦、瓦、スレート等の建築材料等がある。

塗装方法はスプレー塗装、刷毛塗り、ローラー塗り、ロールコーターによる塗

装、カーテンコート法、アニオン電着塗装、カチオン電着塗装等、本願の組成物を使用し作製された塗料が使用される業界で通常行われている方法を適用することができる。

塗装された物品は、幅広い用途において使用できる。すなわち、例を挙げれば自動車や2輪車（小型のものから大型のものまで）のプラスチック部品や金属材料、家庭用電化製品のプラスチック部品や金属部材、外壁材（サイジングボード、カーテンウォール、アルミサッシ）、屋根瓦、ガラス製やプラスチック製の化粧小物（容器やブラシなど）等がある。

実施例

以下、実施例で詳細に説明する。なお、特に断りがなければ、部数は重量部を、組成比は重量%を示すものとする。

[評価方法]

A. 塗膜外観、鮮映性

1. 試験用塗装板の作製

各塗料用樹脂組成物にアルミニウム系顔料であるアルペースト7680NS（東洋アルミニウム（株）の製品）を顔料の重量PWC

顔料配合量（g）

$$PWC(\%) = \frac{\text{顔料配合量 (g)}}{\text{顔料配合量 (g)} + \text{樹脂成分 (g)}} \times 100$$

が7%になるように配合し、ディスパーでよく混合した。次いで、トルエン／メチルプロピレングリコール／イソプロパノール（＝50／30／20）の混合溶剤で、塗料粘度がフォードカップ#4で15秒になるように希釈し（塗料A）、アクリロニトリル－ブタジエーン－スチレン樹脂（ABS）板に塗膜厚が20μmになるよう塗装した。（塗装板1）

各塗料用樹脂組成物をトルエン／メチルプロピレングリコール／イソプロパノール（＝50／30／20）の混合溶剤で、塗料粘度がフォードカップ#4で15秒になるように希釈し（塗料B）、前記塗装板1に塗膜厚が30μmになるよう塗装した。これを80℃で20分間焼き付け乾燥し試験用塗装板2を得た。

2. 試験と結果の評価

(1) 塗膜外観

上述塗装板 1、および 2 の塗装雰囲気、塗膜外観 1 は 15℃、25%RH、塗膜外観 2 は 25℃、50%RH で、塗膜外観 3 は 30℃、70%RH で塗装を行った。

各々の塗膜の均一性、チヂミを評価した。

○ 塗膜が均一で、チヂミが見られない。合格。

△ 塗膜は均一であるが、エッジ部に少しチヂミが見られる。不合格。

× 全体的にチヂミが見られる。不合格。

(2) 鮮映性

上述塗装板 1 および塗装板 2 の塗装雰囲気を、25℃、50%RH とし塗装を行った。

携帯用鮮明度光沢度計 PGD-IV (No. 88568) ((財) 日本色彩研究所、東京光電(株)製) で塗膜の鮮映性を測定した。数値が高いほど鮮映性が優れている。0.8 以上で合格とする。

B. 付着性

1. 試験用塗装板の製造および試験・評価

A. 塗膜外観、鮮映性試験を行った際用いた塗料 A を ABS 板 (ABS) に塗膜厚が 20 μm になるよう塗装した後、塗料 B をさらに塗膜厚が 30 μm になるよう塗装した。

同様に A-6063 アルミニウム板 (AL)、ボンデ鋼板 (BD)、ガラス板 (GR) に塗装した。各々の塗装板を、23℃ 10 分間乾燥した後、75℃ で 20 分間焼き付け乾燥した。

各々につき、JIS K 5400 (8.5.1) (1997 年 (財) 日本規格協会発行) 基盤目法により、付着性を評価した。

100/100 を合格とし (○)、それ以外は不合格とした。

C. 防錆性

1. 試験用塗装板の製造および試験・評価

A. 塗膜外観、鮮映性試験を行った際用いた塗料 A をボンデ鋼板に塗膜厚が 20 μm になるよう塗装した後、塗料 B をさらに塗膜厚が 30 μm になるよう塗装

した。この塗装板を75℃で20分間焼き付け乾燥し、試験用塗装板を得た。塗膜に×状の切り込みをボンデ板の対角線上に端から端まで入れ、JIS K 5400 (9.1) (1997年(財)日本規格協会発行)に従い塩水噴霧試験を行う。240時間後に、切り込み部の錆のかたを評価する。

○ 塗膜に錆の発生、脹れが見られず良好。合格。

△ カット部に錆の発生が見られるが、脹れはない。合格。

× カット部から広い面積にわたり錆が進行している。不合格。

(参考例)

以下の実施例で下記のアクリル樹脂(A)、エポキシ樹脂(B)、オルガノアルコキシシラン(C)、アルミニウムキレート(D)を用いた。

アクリル樹脂(A)

(1) アクリル樹脂(1)

重合開始剤として α , α' -アゾビスイソブチロニトリル(ABN)を用い、重合温度93℃でトルエン(TOL)/プロピレングリコールメチルエーテル(PM)(=60/40)を溶媒として、メタクリル酸メチル(MMA)/メタクリル酸n-ブチル(BMA)/アクリル酸n-ブチル(BA)/3,4-エポキシクロヘキシルメチルアクリレート(EPCA)/メタクリル酸2-ヒドロキシエチル(HEMA、 $T_g=40^\circ\text{C}$)(=28/24/23/15/10)からなる単量体混合物を溶液重合し、アクリル樹脂(1)(=固形分60%、 $M_n 18000$ 、水酸基価43mg KOH、エポキシ当量1306)を得た。

(2) アクリル樹脂(2)

重合開始剤としてABNを用い、重合温度93℃でTOL/PM(=60/40)を溶媒として、MMA/BMA/BA/EPCA/アクリル酸4-ヒドロキシブチル(4HB、 $T_g=-80^\circ\text{C}$)(=28/24/23/15/10)からなる単量体混合物を溶液重合し、アクリル樹脂(2)(=固形分60%、 $M_n 18000$ 、水酸基価39mg KOH、エポキシ当量1306)を得た。

(3) アクリル樹脂(3)

重合開始剤としてABNを用い、重合温度93℃でTOL/PM(=60/40)を溶媒として、MMA/BMA/BA/EPCA/4HB(=28/24/23/15/10)からなる単量体混合物を溶液重合し、アクリル樹脂(=固形

分60%、 M_n 12000、水酸基価39mg KOH、エポキシ当量1306)を得た。これにさらに、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ{4,5}デカン-2,4-ジオン(PKbが8以上のHALS(PKb 12)、「サノールLS-440」、三共(株)の製品)を固形分の2%になるように配合し、アクリル樹脂(3)を得た。

(4) アクリル樹脂(4)

重合開始剤としてABNを用い、重合温度93℃でTOL/PM(=60/40)を溶媒として、MMA/BMA/BA/EPCA/4HB(=28/26/26/10/10)からなる単量体混合物を溶液重合し、アクリル樹脂(4)(=固形分60%、 M_n 35000、水酸基価39mg KOH、エポキシ当量1960)を得た。

(5) アクリル樹脂(5)

重合開始剤としてABNを用い、重合温度93℃でTOL/PM(=60/40)を溶媒として、MMA/BMA/BA/EPCA/4HB/2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(重合性不飽和二重結合を有する紫外線吸収剤、「R U V A-93」大塚化学(株)製)(=28/26/24/10/10/2)からなる単量体混合物を溶液重合し、アクリル樹脂(5)(=固形分60%、 M_n 15000、水酸基価39mg KOH、エポキシ当量1960)を得た。

(6) アクリル樹脂(6)

重合開始剤としてABNを用い、重合温度93℃でTOL/PM(=60/40)を溶媒として、MMA/BMA/BA/グリシジルメタクリレート(GMA)/HEMA(=28/21/21/10/20)からなる単量体混合物を溶液重合し、アクリル樹脂(6)(=固形分60%、 M_n 15000、水酸基価86mg KOH、エポキシ当量1420)を得た。

(7) アクリル樹脂(7)

重合開始剤としてABNを用い、重合温度93℃でTOL/PM(=60/40)を溶媒として、MMA/BMA/BA/HEMA(=28/26/26/20)からなる単量体混合物を溶液重合し、アクリル樹脂(7)(=固形分60%、 M_n 30000、水酸基価86mg KOH)を得た。

エポキシ樹脂 (B)

(1) 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート エポキシ当量 175~190, 「ERL-4221」ユニオンカーバイド社製

(2) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ等量 180~200) 「EP-4100」旭電化工業社製

オルガノアルコキシシラン (C)

(1) 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GMP)

「S-510」チッソ株式会社社製

(2) シラン化合物の加水分解物 (GMP-H) の製造例

攪拌装置、コンデンサが装着された 1 L 四つ口フラスコにイオン交換水 (電導度 $0.5 \mu\text{s}/\text{cm}$) 28 g、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 39.0 g を仕込み、攪拌した。10℃に温度調節をしながら $0.1\text{mol}/\text{L}$ 塩酸 28 g を 3 時間かけて滴下した。この後、2 時間、10℃で攪拌を行いながら反応を継続した。

以上によりシラン化合物の加水分解物を製造した。

アルミニウムキレート (D)

(1) アルミニウムトリス (アセチルアセトネート)

「アルミキレート A (W)」川研ファインケミカル (株) 社製

実施例 1~5、比較例 1~4

表 1 の配合重量比に従い、各原料をステンレス製ビーカーに仕込み、室温で均一になるまで攪拌し、実施例、比較例の塗料用樹脂組成物を製造した。

前記各試験を行い、結果を表 1 に示す。

表 1 より、側鎖にアクリル樹脂が水酸基と脂環式エポキシ基を有し、脂環式エポキシ樹脂、グリシジル基含有シラン化合物が配合される本発明は、低温焼き付けでも優れた硬化性を示し、種々塗装環境下でもチヂミのない美しい塗膜外観、鮮映性を示し、さらに塗料としての基本物性、すなわち付着性や防食性にもきわめて優れている。したがって、種々の塗装環境下、使用条件下でも優れて均衡の

とれた塗料および塗膜としての性能を有し、きわめて完成度の高い塗装システムを提供することができる。

【表1】実施例・比較例

		実 施 例					比 較 例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
アクリル樹脂	1	166.7								
	2		166.7							
	3			166.7					166.7	
	4				166.7					
	5					166.7				
	6						166.7			
	7							166.7		166.7
Iボキ		5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	33.3		
ビスA										5.3
GMP		56.7	56.7		56.7					56.7
GMP-H				56.7		56.7				
シラン								57.3	42.9	
AL								38.1	28.6	

エボキシ：3，4-エボキシシクロヘキシルメチル-3，4-エボキシシクロヘキシルカルボキシレート

ビスA：ビスフェノールA型エボキシ樹脂（エボキシ当量 180）

GMP：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

シラン：トリフェニルシラン

AL：7-アミノトリス（7-アミノヘキシル）/TOL/7-アミノヘキシル=10/50/40の混合溶液

【表2】試験結果

		実 施 例					比 較 例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
塗膜外観	1	○	○	○	○	○	×	×	△	×
	2	○	○	○	○	○	○	○	○	△
	3	○	○	○	○	○	△	×	△	×
鮮映性		0.8	1.2	1.6	0.8	1.5	0.5	0.6	0.5	0.3
付着性	ABS	○	○	○	○	○	○	×	○	×
	AL	○	○	○	○	○	×	×	×	×
	BD	○	○	○	○	○	○	×	○	×
	GR	○	○	○	○	○	×	×	×	×
防食性		△	○	○	○	○	×	△	×	×

実施例 6、7

さらに、実施例 3、4、5、および、比較例 1、2、3 の組成物をトルエン／酢酸ブチル／プロピレングリコールモノメチルエーテル（＝50／30／20）でフオードカップ #4 での粘度が 15 秒になるように希釈し、ポリプロピレン板（PP）と A-6063 アルミニウム板（AL）に塗膜厚が 50 μ m になるよう塗装する。各々を所定の焼き付け温度で 20 分間焼き付け乾燥した後、ゲル分率、耐候性試験に供する。

D. 焼き付け温度とゲル分率の関係（実施例 6）

塗膜を PP 板から剥がし、10×30 mm の小片にカットする。これを 10 ピースソックスレー抽出器にセットし、アセトン／メチルアルコール（50／50 重量比）を溶媒として、還流下 3 時間抽出試験を行う。

ゲル分率（％）を、下記式より算出する。

$$\text{ゲル分率} = \frac{\text{ソックスレー抽出試験後に残った乾燥塗膜重量}}{\text{ソックスレー抽出試験前の塗膜重量}} \times 100$$

・・・・・・式 1

ゲル分率の数字が大きいほど塗料の硬化性、架橋性が高い。

ゲル分率は 80％以上で合格とする。結果を図 1 に示す。

図 1 の結果より、本発明の組成物は焼き付け温度が 80℃以下、特に 75℃以下でも十分実用に耐え得る優れた硬化性を有していることが分かる。

E. 焼き付け温度と耐候性の関係（実施例 7）

AL 板に塗装された塗膜を QUV 促進耐候性試験機（Q-パネル（株）の促進耐候性試験機）にセットし、2000 時間促進耐候性試験を行う。試験後の光沢保持率（％）を求め耐候性の良否を評価する。

なお、QUV 試験条件は、60℃で照射 8 時間×50℃で結露 4 時間を 1 サイ

クルとして試験を行った。結果を図 2 に示す。

図 2 の結果より、本発明の組成物は焼き付け温度が 80℃以下、特に 75℃以下でも十分な耐候性を有していることが分かる。この結果は、本発明の組成物が 80℃以下の焼き付け温度でも十分に高いゲル分率有することから、塗膜が耐候性を維持するに足る十分な架橋度を有しているためである。

産業上の利用可能性

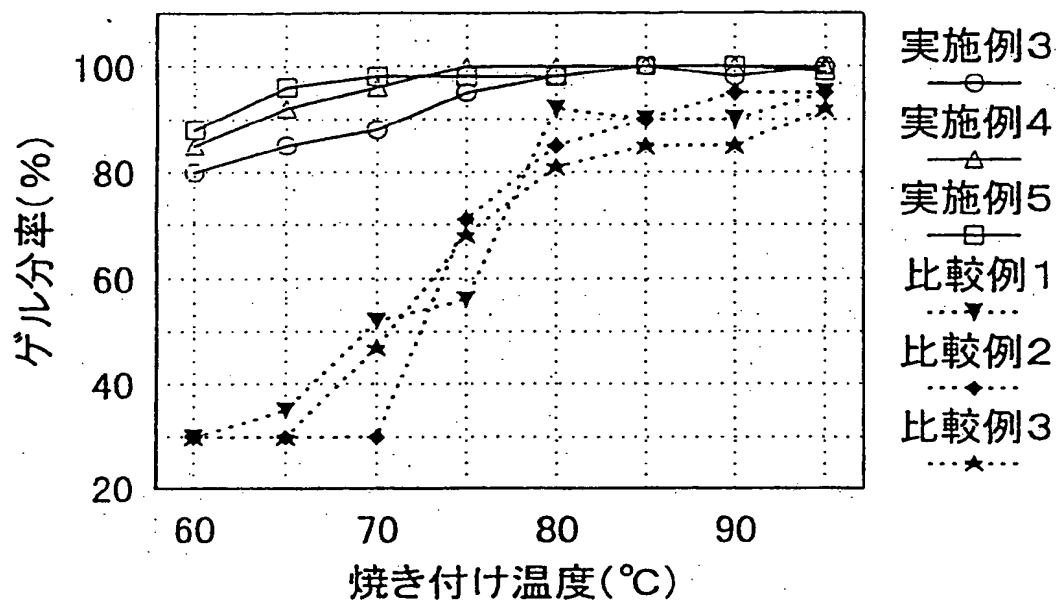
本発明は貯蔵安定性が良好で、プラスチック等の比較的耐熱性がない基材への塗装に好適な低温（80℃以下）での硬化性および塗料の耐候性に優れる塗料用樹脂組成物、とりわけ一液タイプの塗料用樹脂組成物および該塗料用樹脂組成物を使用し得られる塗料を提供できる。また、本発明の塗料組成物は要求される諸性能（密着性、外観、耐候性、耐薬品性、耐溶剤性等）にもバランスがとれて優れたものである。

請求の範囲

1. 側鎖に水酸基と脂環式エポキシ基を有するアクリル樹脂 (A)、エポキシ当量が 100 ~ 1000 の脂環式エポキシ樹脂 (B)、一分子中にグリシジル基と加水分解性アルコキシシラン基を有するオルガノアルコキシシラン化合物 (C) およびアルミニウムキレート化合物 (D) を含有する塗料用樹脂組成物。
2. 塗料用樹脂組成物におけるアクリル樹脂 (A)、脂環式エポキシ樹脂 (B)、オルガノアルコキシシラン化合物 (C) およびアルミニウムキレート化合物 (D) が重量比で下記の関係式を満たすものである請求の範囲第 1 項記載の塗料用樹脂組成物。
 - (1) $A/B = 60/40 \sim 99/1$
 - (2) $(A+B)/C = 50/50 \sim 95/5$ および
 - (3) $(A+B+C)/D = 100/0.5 \sim 100/5.0$
3. アクリル樹脂 (A) が、重合性不飽和二重結合を有するベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (G) をアクリル樹脂 (A) 中の 0.05 ~ 10 重量% 共重合したものである請求の範囲第 1 または 2 項記載の塗料用樹脂組成物。
4. さらに、アクリル樹脂 (A) 100 重量部に対して、塩基定数 (PKb) が 8 以上の光安定性化合物 (HALS) を 0.05 ~ 10 重量部配合する請求の範囲第 1 ~ 3 いずれかに記載の塗料用樹脂組成物。

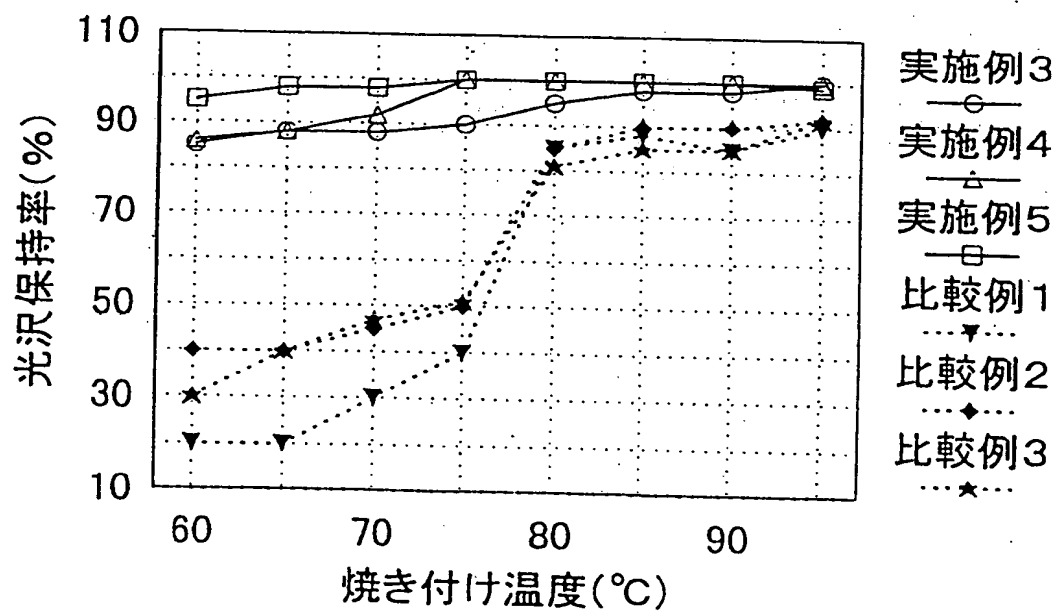
第1図

焼き付け温度とゲル分率の関係



第2図

焼き付け温度と光沢保持率の関係



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C09D163/00, C09D133/14, C09D183/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C09D1/00-C09D201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 9-132752, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 20 May, 1997 (20. 05. 97), Claims ; Par. Nos. [0014] to [0022] (Family: none)	1, 2, 4 3
A	JP, 4-309574, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 2 November, 1992 (02. 11. 92), Claims ; Par. Nos. [0018], [0036] (Family: none)	1-4
A	JP, 53-111336, A (Toray Industries, Inc.), 28 September, 1978 (28. 09. 78), Claims & DE, 2810072, A & US, 4211823, A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
* "E" earlier document but published on or after the international filing date	* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	* "&" document member of the same patent family
* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
9 July, 1999 (09. 07. 99)Date of mailing of the international search report
27 July, 1999 (27. 07. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl[°] C09D163/00, C09D133/14, C09D183/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl[°] C09D1/00-C09D201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 9-132752, A (関西ペイント株式会社), 20. 5月. 1997 (20. 05. 97), 特許請求の範囲、段落0014-段落0022 (ファミリーなし)	1, 2, 4 3
A	J P, 4-309574, A (関西ペイント株式会社), 02. 11. 1992 (02. 11. 92), 特許請求の範囲、段落0018、段落0036 (ファミリーなし)	1-4
A	J P, 53-111336, A (東レ株式会社), 28. 9月. 1978 (28. 09. 78), 特許請求の範囲 &DE, 2810072, A &US, 4211823, A	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 07. 99

国際調査報告の発送日

27.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也 印

4 V

9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483